

Résonance paramagnétique électronique de Gd^{3+} dans Na_2S et Eu^{2+} dans KCl et KI : Effets de la température et de contraintes élastiques

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique

par

Jean-Marc MORET

de

Genève

Thèse N° 1646

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1974

UNIVERSITE DE GENEVE
Département de chimie-physique

FACULTE DES SCIENCES
Professeur Roger LACROIX

Résonance paramagnétique électronique de Gd^{3+} dans Na_2S et Eu^{2+} dans KCl et KI : Effets de la température et de contraintes élastiques

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique

par

Jean-Marc MORET

de

Genève

Thèse N° 1646

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1974

La Faculté des sciences, sur le préavis du professeur R. Lacroix, directeur de thèse et d'une Commission composée du professeur G. Bene et de Monsieur H. Bill, professeur-assistant, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 15 mars 1974

Le doyen :
Jean Muller

Thèse No 1646



Mes remerciements vont tout d'abord au professeur R. Lacroix, directeur de thèse, pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail, pour le temps qu'il m'a consacré et les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Mes remerciements s'adressent également à :

- Monsieur H. Bill, professeur-assistant, pour les discussions constructives et les conseils qu'il m'a donnés ainsi que pour la détermination de la structure du centre dans Na_2S par des mesures ENDOR;
- Monsieur J.-M. de Siebenthal qui a fait, par tirage, le cristal de $\text{KC1} : \text{Eu}^{2+}$ utilisé pour les mesures optiques;
- Messieurs D. von Meyenburg et C. Husler, laborants, pour leur aide précieuse,

et à ma femme, Madame J. Moret, qui a dessiné les figures de ce travail.

Je remercie aussi le Fonds national suisse de la recherche scientifique de l'aide financière qu'il a apporté à cette recherche.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545929_0006

I N T R O D U C T I O N

L'état fondamental $^8S_{7/2}$ des ions Eu^{2+} et Gd^{3+} est décomposé (structure fine) par un champ cristallin de symétrie cubique en deux doublets et un quadruplet alors qu'un champ cristallin de symétrie plus basse le décompose en quatre doublets de Kramers. Les grandeurs de ces séparations sont en général telles qu'elles peuvent être mesurées directement par résonance paramagnétique électronique (RPE). Un long temps de relaxation spin-réseau, dans les isolants, permet généralement des mesures RPE jusqu'à la température ambiante et bien souvent au-dessus. Cette relative accessibilité des paramètres fournis par RPE est à l'origine du très grand nombre de mesures effectuées sur Eu^{2+} et surtout sur Gd^{3+} (1) dans différents environnements cristallins. Les mesures RPE donnent une information qualitative directe sur la symétrie du site de l'ion et elles sont largement utilisées dans ce but, notamment dans l'étude des changements de phases. L'interprétation théorique de la structure fine de l'état S est un problème encore non résolu. Cela justifie l'intérêt porté à l'étude de l'influence de paramètres externes (pression uniaxiale ou isotrope, champ électrique, température) sur cette structure.

Les effets de déformations élastiques de réseaux cubiques sur la structure fine d'états S ont fait l'objet de différents travaux (2-5). Les résultats, décrits dans un formalisme introduit par E.R. Feher (2), sont exprimés au moyen de coefficients spin-réseau. Pour Gd^{3+} dans ThO_2 , CeO_2 , CaF_2 et CdF_2 , la dépendance en température de ces coefficients a également été déterminée (4,5).

La variation en fonction de la température des paramètres b_k^q de structure fine est un sujet très étudié. D'une façon générale, les paramètres correspondant à des systèmes cubiques (b_4^0 , b_4^4) varient moins que ceux correspondant à des symétries plus basses (b_2^0 , b_2^2 , b_4^2). Dans bien des cas,

les mesures sont très bien décrites par des fonctions de la forme: $b(T) = c + d \coth T'/T$ ⁽⁶⁻⁹⁾. Les résultats sont interprétés de différentes façons. Les mécanismes proposés invoquent essentiellement l'interaction avec des modes localisés, l'interaction avec les modes du réseau et les effets de la dilation du réseau. L'interprétation par couplage avec un mode localisé se base toujours sur la forme analytique de la variation du paramètre (également pour les coefficients spin-réseau ^(4,5)) sans qu'aucune preuve de l'existence de ces vibrations ne soit fournie.

Dans une première partie, ce travail présente une étude par RPE de l'ion Gd^{3+} incorporé dans un réseau cubique de Na_2S , il contribue également à la connaissance du sulfure de sodium puisque, semble-t-il, aucun travail de ce genre n'a été fait avec cet hôte. Un seul site a été observé, sa structure locale, de symétrie D_{2d} , a été déduite de mesures RPE et de mesures de double résonance électronique et nucléaire (ENDOR). Une étude détaillée de ce système est faite en fonction de contraintes externes élastiques isotrope et uniaxiales. Le formalisme décrivant les effets des contraintes est développé en fonction de l'orientation de la pression uniaxiale; il est montré, dans ce cas, qu'un très petit nombre de mesures sont indépendantes. La dépendance en température des paramètres de structure fine est déterminée entre 5 et 365 °K. Le paramètre axial b_2^0 présente une relativement grande variation décrite fidèlement par une fonction en $\coth T'/T$. Le manque de données sur les propriétés du réseau et l'impossibilité de mettre en évidence d'éventuels modes localisés ne permettent pas d'interpréter ce résultat. Nous nous sommes alors tournés vers des systèmes beaucoup plus favorables à une telle étude.

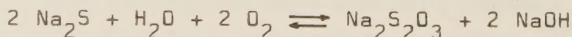
La seconde partie de ce travail est consacrée à l'étude de la dépendance en température de la structure fine de l'ion Eu^{2+} dans KCl et KI. Dans ces deux réseaux la structure locale, déjà étudiée à température ambiante ^(10,11), est

de symétrie C_{2v} . Les propriétés des réseaux sont bien connues et les intenses transitions optiques avec changement de configuration (f-d) de Eu^{2+} permettent aux modes localisés d'être observés directement sous forme de structure vibronique (12-14). Le présent travail donne les résultats de mesures RPE en fonction de la température et en fonction d'une compression isotrope. Des mesures optiques ont montré, pour KCl, que les vibrations localisées et les résultats RPE sont dûs au même centre. La dépendance en température des paramètres de structure fine est attribuée en partie aux modes localisés et en partie à la dilatation du réseau. Une description permettant de séparer ces deux contributions est proposée.

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 Préparation des échantillons

Tous les monocristaux de Na_2S utilisés ont été faits dans le laboratoire par la méthode de Bridgmann-Stockbarger dans des creusets de graphite sous atmosphère d'argon. La poudre de départ est obtenue par déshydratation du sel hydraté $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, qualité pour analyse, fournit par "Merck" ou "Riedel-de-Haen" (Allemagne). Il est difficile ⁽¹⁵⁾ d'obtenir un sel pur sous forme anhydre par suite de la formation possible de différents produits tels que thiosulfates ($\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$), sulfites (SO_3Na_2) et sulfates (SO_4Na_2). Le gadolinium est introduit sous forme de métal ou de sulfure directement dans la poudre, sa concentration initiale étant de 10^{-3} à 10^{-2} . Les monocristaux présentent un très fort gradient de concentration de gadolinium correspondant à un coefficient de distribution entre la phase solide et la phase liquide $c_{\text{sol}}/c_{\text{liq}} \ll 1$. Dotés, ou non, de gadolinium, les monocristaux présentent également un gradient de coloration (d'incolore à jaune foncé). Cette coloration est attribuée à un défaut de stoechiométrie essentiellement dû à la formation de polysulfures par réduction des sulfates et décomposition des thiosulfates ⁽¹⁵⁾. Par un traitement thermique ultérieur approprié, les cristaux peuvent être rendus incolores et transparents et ainsi se rapprocher du cristal "parfait". Comme ceux de CaF_2 qui leur sont antimorphes, les cristaux de Na_2S se clivent facilement selon les plans $\langle 111 \rangle$. Les mesures sous contraintes élastiques uniaxiales ont nécessité la taille d'échantillons sous forme de parallélépipèdes rectangles orientés (environ $3 \times 6 \times 10 \text{ mm}^3$). En présence d'eau et d'oxygène, le sulfure de sodium se décompose partiellement ⁽¹⁵⁾ selon les réactions:





le sulfure acide formé subit également une faible hydrolyse:



La manipulation des échantillons demande donc des précautions car les surfaces exposées à l'air sont rapidement altérées.

Les monocristaux de KCl et KI ont aussi été faits dans le laboratoire, par la méthode de Bridgmann-Stockbarger et par tirage (Czochralski). Les poudres de départ ont été fournies par "BDH" (Angleterre), qualité analar, et par "Merck" (Allemagne), qualité suprapur. L'euporium est introduit sous forme métallique directement dans la poudre, sa concentration initiale est de 10^{-3} à $5 \cdot 10^{-3}$.

I.2 Appareils

Les mesures RPE ont été effectuées avec un spectromètre "Varian V-4500" travaillant en superhétérodyne dans la bande X. Les mesures à $T < T_{\text{amb}}$ sont faites soit avec une cavité TE 012 plongée dans un cryostat, soit avec une cavité cylindrique TE 011 dans laquelle l'échantillon est refroidi par un courant d'azote froid. Les mesures à $T > T_{\text{amb}}$ sont faites dans une cavité cylindrique TE 011; l'échantillon plonge dans un bain d'huile qui assure l'homogénéité de la température. Le chauffage est produit par une résistance constituée d'une couche mince de platine déposée sur un support de quartz. Les températures sont mesurées, suivant le domaine, au moyen de résistances au germanium étalonnées (CGE, France) ou de thermocouples (Au + Fe - chromel et Cu - constantan).

Pour les mesures sous contraintes élastiques uniaxiales avec la force exercée perpendiculairement au champ magnétique statique, nous avons utilisé une cavité TE 012

semblable à celle décrite par W. Kanzig (16). Pour les mesures avec la force appliquée parallèlement au champ magnétique statique, nous avons construit selon le même principe une cavité TE 012 schématisée à la figure 1.

Pour les mesures sous pression isotrope, nous avons construit une cavité cylindrique TE 111, représentée à la figure 2, qui peut travailler jusqu'à 7.5 kgf/mm^2 . La pression est appliquée à l'échantillon par l'entremise d'argon ou d'azote, gazeux ou liquide suivant la température.

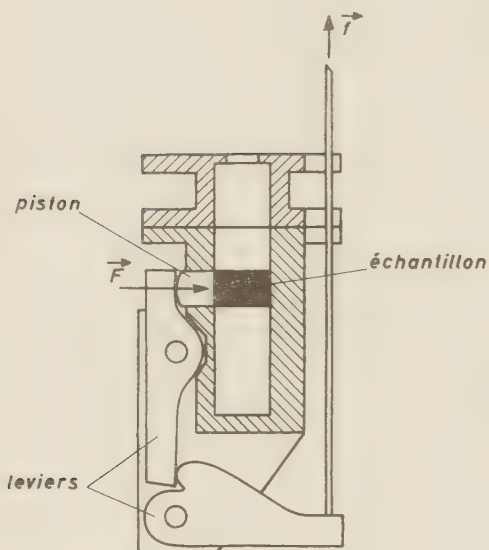


Fig. 1

Cavité TE 012 qui permet d'appliquer à l'échantillon une pression uniaxiale parallèle au champ magnétique statique.

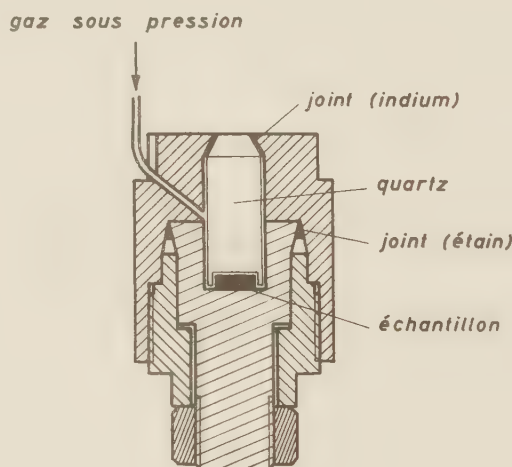


Fig. 2

Cavité cylindrique TE 111 qui permet d'appliquer à l'échantillon une pression isotrope.

Les mesures optiques ont été effectuées avec un spectromètre "Beckman DK-2A" qu'il a fallu adapter à l'analyse de spectres d'émission à la température de l'hélium liquide. Le pouvoir de résolution de cet appareil est assez faible (environ 5 Å à 4100 Å). Les transitions, observées en émission, sont excitées dans la région d'absorption par la lumière filtrée d'une lampe au xénon à haute pression "Osram XBF 1000 w/1".

II. ETUDE DE Gd^{3+} DANS Na_2S

II.1 Structure du centre

Réseau

Na_2S est un isolant de structure cubique de type "antifluorine" (17). Les cations Na^+ forment un réseau de cubes, un cube sur deux comportant un anion S^{--} en son centre. Cette structure correspond au groupe spatial O_h^5 . La maille élémentaire est cubique face centrée. La constante du réseau est de 6.526 Å (17).

Structure locale

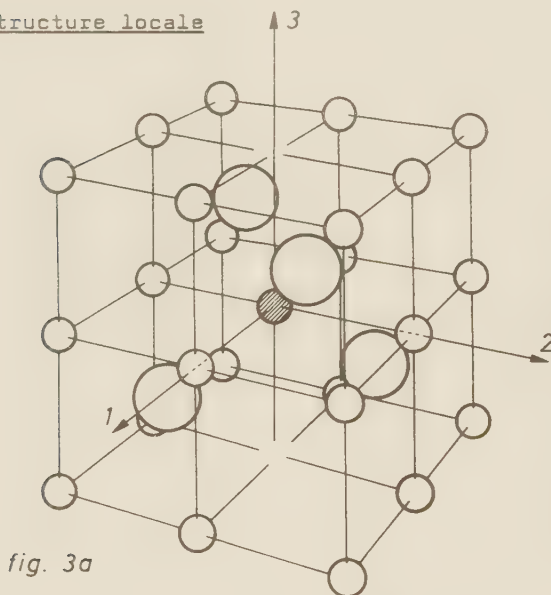


fig. 3a

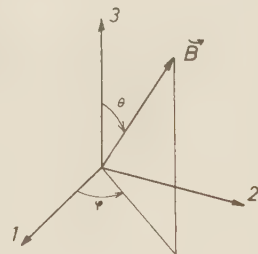


fig. 3b



Fig. 3

- Structure locale de $Na_2S:Gd^{3+}$ (les ions sont représentés dans les positions qu'ils occupent dans le cristal non perturbé).
- Référentiel et coordonnées utilisés pour repérer le champ magnétique statique $\vec{B}$ et la pression uniaxiale $\vec{P}$.

Dans tous les échantillons étudiés (environ 40), Gd^{3+} ne présente qu'un seul type de centre. La figure 3a représente sa structure locale telle qu'elle résulte de l'analyse des spectres RPE et ENDOR ⁽¹⁸⁾. L'ion Gd^{3+} est substitué à un ion Na^+ . La compensation de charge est assurée localement par deux lacunes Na^+ situées de part et d'autre de Gd^{3+} sur un axe tétragonal du cristal cubique. La présence de Gd^{3+} et des lacunes modifie les positions d'équilibre des différents ions relativement au réseau non perturbé. La symétrie locale est tétragonale et correspond au groupe ponctuel D_{2d} .

II.2 Spectres RPE

Mesures

La dégénérescence résiduelle de Kramers de l'état fondamental de Gd^{3+} est levée par l'application du champ magnétique statique $\vec{B}$ et les huit niveaux donnent naissance à sept transitions RPE $\Delta m = +1$. La symétrie locale tétragonale (D_{2d}) implique l'existence de trois sites différents dont les axes S_4 correspondent aux trois axes d'ordre quatre 1, 2 et 3 du réseau cubique (fig. 3). D'une façon générale, le spectre RPE est donc la superposition de trois spectres de sept raies.

L'identification des spectres résulte de l'analyse de leur comportement en fonction de l'orientation (θ, φ) de $\vec{B}$. La figure 4 représente la position en champ magnétique des transitions observées en fonction de θ lorsque $\vec{B}$ est maintenu dans le plan $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ($\varphi = 45^\circ$); les sites 1 et 2 sont alors toujours équivalents et pour $\theta = 54.7^\circ$ ($\vec{B} \parallel \langle 111 \rangle$) les trois sites sont équivalents. Les spectres observés avec $\vec{B}$ maintenu dans le plan $\langle 100 \rangle$ ($\varphi = 90^\circ$) sont représentés en fonction de θ à la figure 5; les sites 1 et 2 ne sont équivalents que pour $\theta = 0^\circ$ ($\vec{B} \parallel \langle 001 \rangle$), les sites 2 et 3 sont eux équivalents pour $\theta = 45^\circ$ ($\vec{B} \parallel \langle 011 \rangle$).

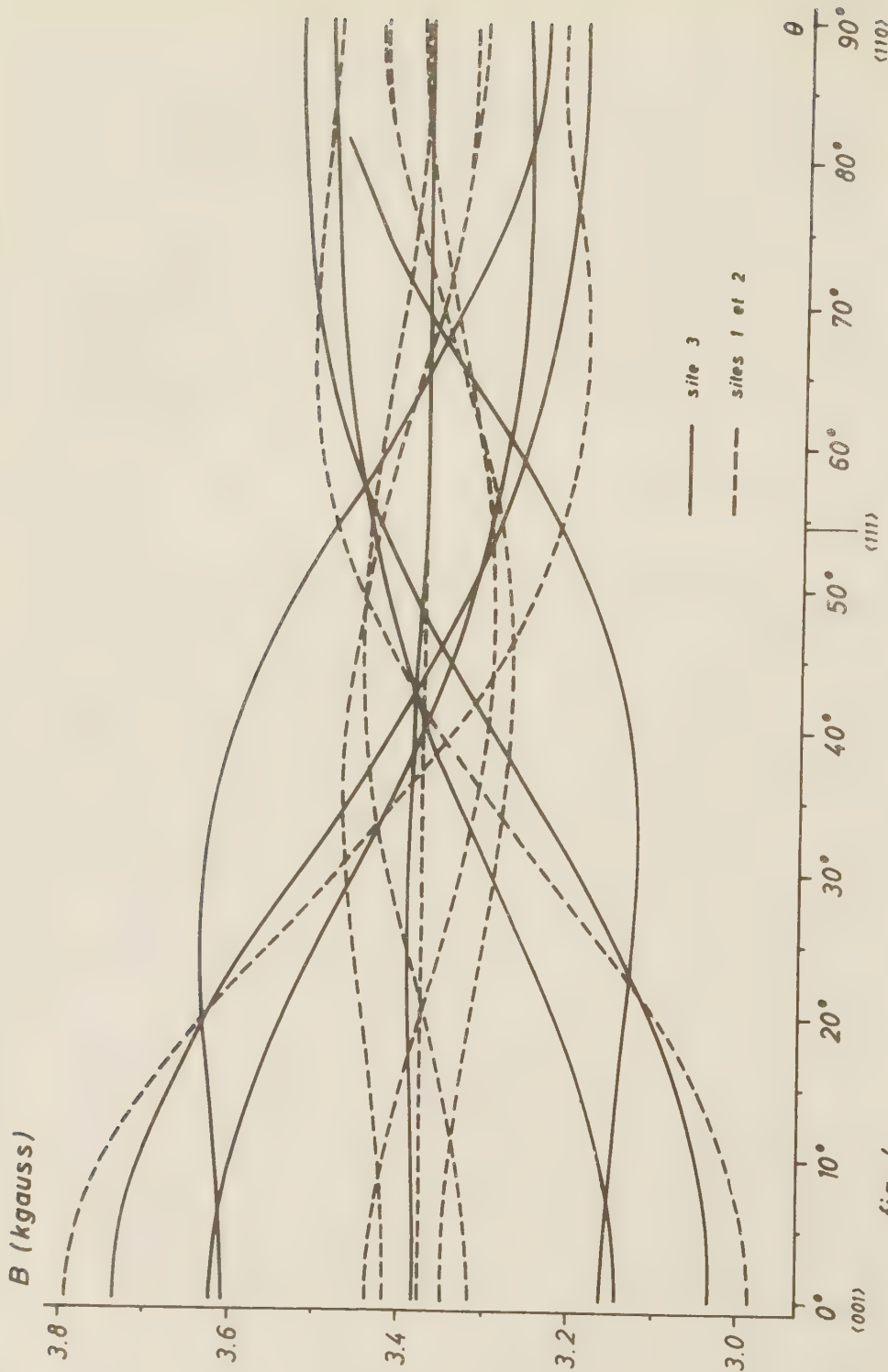


fig. 4

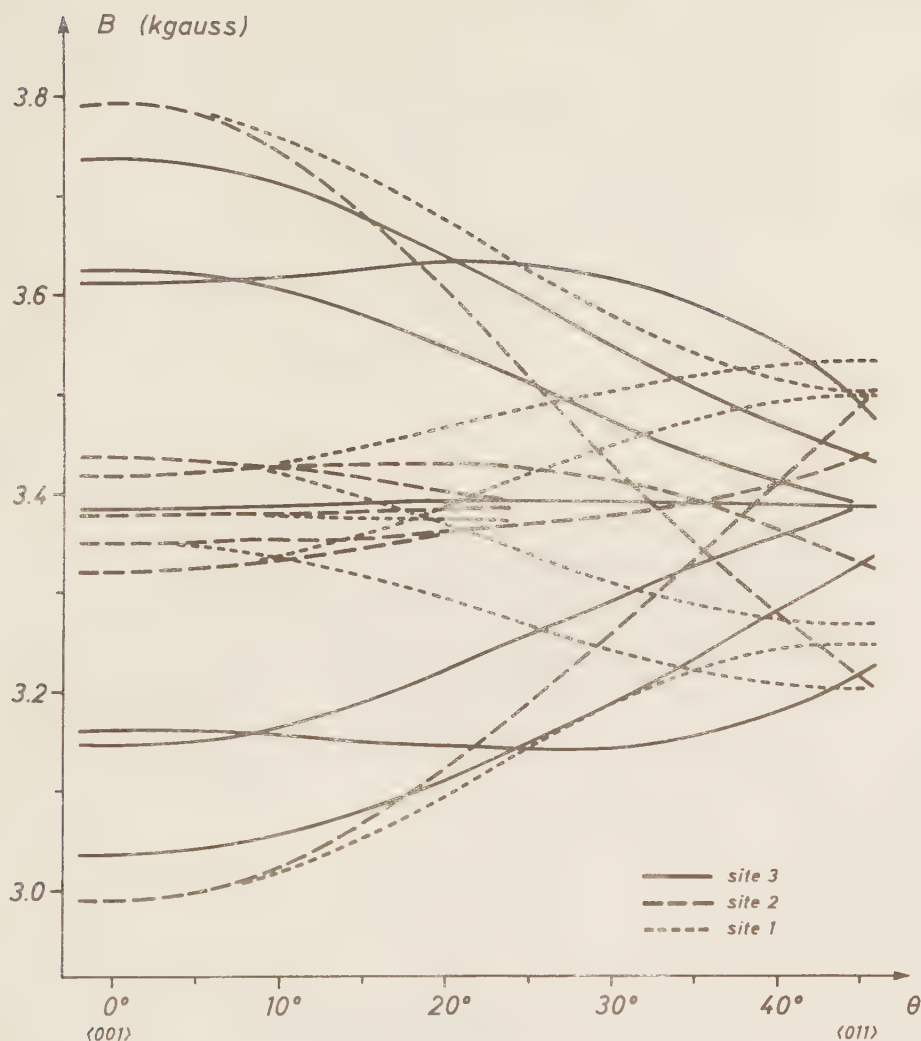


Fig. 5

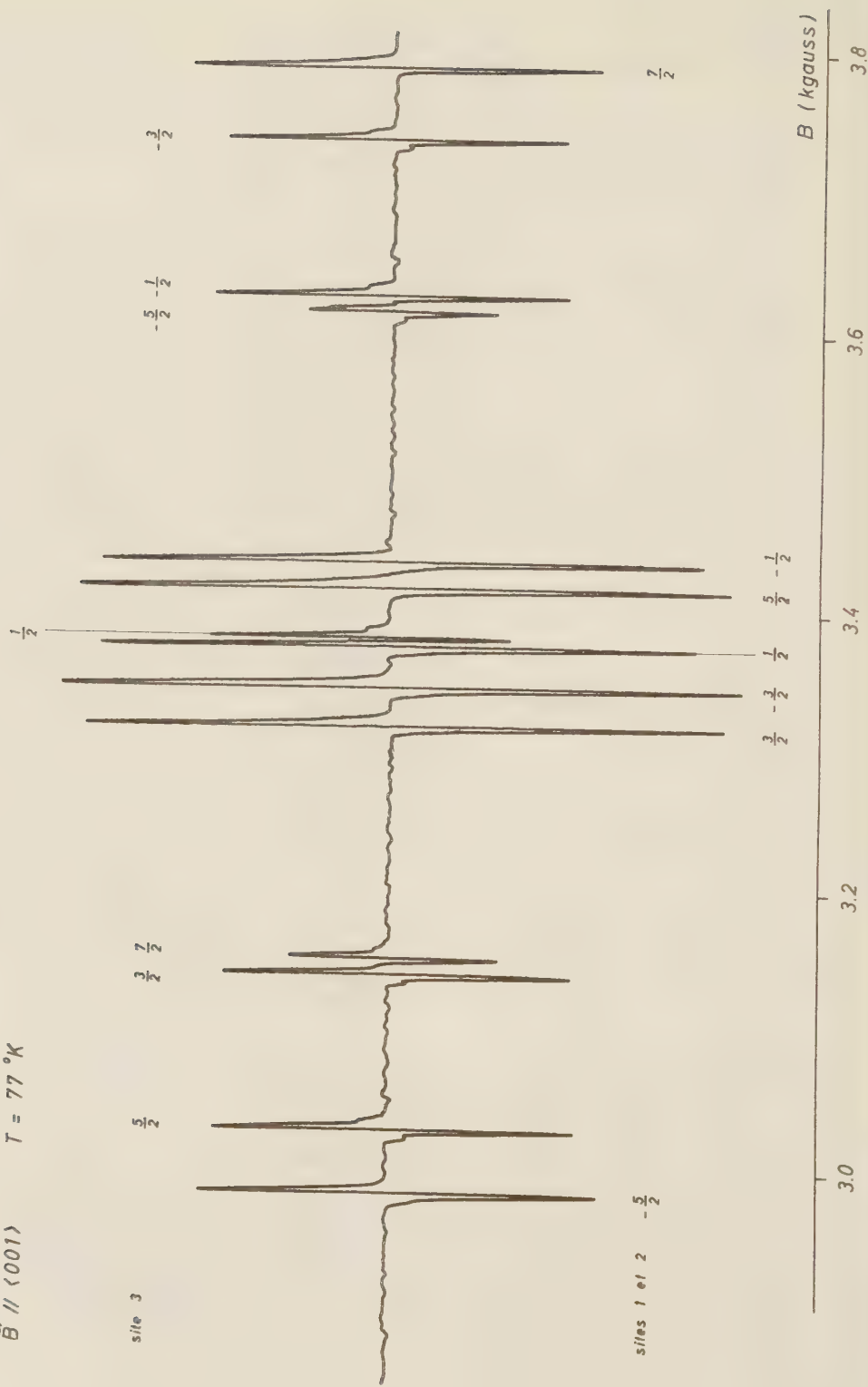
Position en champ magnétique des transitions en fonction de θ , $\vec{B}$ étant maintenu dans le plan $\langle 100 \rangle$ ($\varphi = 90^\circ$). $T = 77^\circ \text{K}$.

La figure 6 montre le spectre observé à 77°K avec $\vec{B} \parallel \langle 001 \rangle$ ($\theta = 0^\circ$). L'identification des transitions résulte de l'analyse des intensités ⁽¹⁹⁾ et de la confrontation avec la description au moyen de l'hamiltonien de spin; les signes proviennent de mesures d'intensité à 5.5°K (répartition des populations selon Boltzmann).

fig. 6

$\vec{B} \parallel \langle 001 \rangle$

$T = 77^\circ K$



Hamiltonien de spin

Le spectre RPE, de symétrie tétragonale, est décrit au moyen d'un hamiltonien de spin $\mathcal{H}_0$ exprimé, de façon conventionnelle ⁽¹⁾, par des opérateurs de Stevens O_k^q et les paramètres de structure fine b_k^q correspondants:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = g \beta \vec{B} \cdot \vec{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) \\ + \frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + b_6^4 O_6^4) \end{aligned} \quad (1)$$

Résultats

La détermination des paramètres g et b_k^q a été faite par approximations successives, $\mathcal{H}_0$ avec les paramètres présumés étant chaque fois diagonalisé exactement à l'ordinateur (CDC 3800). Le tableau I donne les valeurs déterminées aux températures de 5.5, 77.3 et 296 °K. Les valeurs à 77.3 °K ont été déterminées par Mme J. Moret ⁽²⁰⁾.

	T = 5.5 °K	T = 77.3 °K	T = 296 °K
b_2^0	59.74 ± 0.08	61.93 ± 0.08	81.73 ± 0.12
b_4^0	-8.25 ± 0.03	-8.19 ± 0.03	-8.03 ± 0.04
b_4^4	-10.34 ± 0.07	-10.34 ± 0.07	-10.19 ± 0.10
b_6^0	0.16 ± 0.03	0.17 ± 0.03	0.18 ± 0.04
b_6^4	-0.20 ± 0.03	-0.20 ± 0.03	-0.22 ± 0.04
g	1.9903 ± 0.0004	1.9898 ± 0.0004	1.9901 ± 0.0005

Tableau I

Paramètres de l'hamiltonien de spin pour $\text{Na}_2\text{S:Gd}^{3+}$.
Unité d'énergie: (10^{-4} cm^{-1})



Fig. 7

b_2^0 en fonction de la température pour $\text{Na}_2\text{S}:\text{Gd}^{3+}$. Les points représentent les résultats des mesures. La ligne continue correspond à la forme analytique (2).

Dépendance de la température

Le spectre RPE dépend fortement de la température. Cette dépendance est essentiellement décrite par une variation des paramètres b_2^0 et, dans une beaucoup plus faible mesure, b_4^0 . La figure 7 représente b_2^0 en fonction de la température (les mesures portent sur 10 échantillons). Une bonne description analytique de cette relation peut être faite par une fonction de la forme:

$$b_k^0(T) = c_k^0 + d_k^0 \coth \frac{T'}{T} \quad (2)$$

avec:

$$c_2^0 = 51.30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$d_2^0 = 8.44 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$T' = 84.1^\circ \text{K}$$

II.3 Spectres RPE sous contraintes élastiques

Mesures

Les échantillons ont été soumis à une contrainte élastique isotrope et à différentes contraintes élastiques uniaxiales selon les directions suivantes:

$$\begin{aligned} \vec{P} // \langle 001 \rangle & \quad (\theta = 0^\circ) \\ \vec{P} // \langle 100 \rangle & \quad (\theta = 90^\circ, \varphi = 0^\circ) \\ \vec{P} // \langle 110 \rangle & \quad (\theta = 90^\circ, \varphi = 45^\circ) \\ \vec{P} // \langle 111 \rangle & \quad (\theta = 54.7^\circ, \varphi = 45^\circ) \\ \vec{P} // \langle 101 \rangle & \quad (\theta = 45^\circ, \varphi = 0^\circ) \end{aligned}$$

Dans chacun des cas, le champ magnétique statique $\vec{B}$ est parallèle à $\langle 001 \rangle$, l'axe S_4 du site 3. Ce choix permet d'étudier l'influence de chaque contrainte sur le spectre parallèle et sur le spectre perpendiculaire.

La pression est appliquée par paliers jusqu'à un maximum de 5 à 6 kgf/mm², puis elle est diminuée, également

par paliers. Plusieurs cycles sont ainsi faits, à chaque palier le spectre est relevé. Cette procédure permet de détecter une éventuelle hystérèse produite par les frottements des éléments de transmission de la force.

Hamiltonien de spin

Les résultats des mesures sous contraintes élastiques sont décrits par un hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}' + \mathcal{H}_0$. $\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien (1) décrivant les niveaux de Gd^{3+} dans le cristal sans contrainte. $\mathcal{H}'$ représente la perturbation produite par les déformations du réseau; il est développé en opérateurs U_k^q selon les propriétés de symétrie locale dans une notation semblable à celle de S. B. Oseroff et R. Calvo ⁽⁴⁾:

$$\mathcal{H}' = \sum_{m,n,i,\alpha} G_{mn}(\Gamma_i) \epsilon_n(\Gamma_i^\alpha) U_m(\Gamma_i^\alpha) \quad (3)$$

Les $U_m(\Gamma_i^\alpha)$ sont des opérateurs qui se transforment comme la composante α de la représentation irréductible Γ_i de D_{2d} , ils sont exprimés au moyen d'opérateurs de Stevens U_k^q dans l'appendice A. Les déformations $\epsilon_n(\Gamma_i^\alpha)$ sont des combinaisons linéaires des composantes e_i des déformations qui se transforment de la même façon (appendice B) et les $G_{mn}(\Gamma_i)$ les coefficients spin-réseau correspondants.

Pour de petites déformations, les e_i sont considérés, selon la loi de Hooke, comme proportionnels aux composantes T_j des tensions appliquées au cristal:

$$e_i = \sum_j s_{ij} T_j \quad (4)$$

Les s_{ij} sont les constantes d'élasticité correspondantes. Il faut bien remarquer la définition particulière de ces constantes; elles ne sont pas celles du cristal cubique mais elles reflètent également les propriétés élastiques locales

de symétrie D_{2d} . La forme matricielle de la relation (4) est donnée dans l'appendice C; pour D_{2d} il y a six composantes s_{ij} indépendantes.

Pour une contrainte uniaxiale $\vec{P}$ selon une direction déterminée par les angles θ et ψ (fig. 3b), les déformations $\epsilon_n(\Gamma_i^\alpha)$ prennent les formes suivantes:

$$\begin{aligned}\epsilon_1(A_1) &= |\vec{P}| (s_{11} + s_{12} + s_{13}) \sin^2 \theta + (2s_{13} + s_{33}) \cos^2 \theta \\ \epsilon_2(A_1) &= \frac{|\vec{P}|}{\sqrt{3}} (2s_{13} - s_{11} - s_{12}) \sin^2 \theta + (2s_{33} - 2s_{13}) \cos^2 \theta \\ \epsilon(B_1) &= |\vec{P}| (s_{11} - s_{12}) \sin^2 \theta \cos 2\psi \\ \epsilon(B_2) &= |\vec{P}| s_{66} \sin^2 \theta \sin 2\psi \\ \epsilon(E^V) &= - |\vec{P}| s_{44} \sin 2\theta \sin \psi \\ \epsilon(E^U) &= |\vec{P}| s_{44} \sin 2\theta \cos \psi\end{aligned}\tag{5a}$$

Une contrainte isotrope P ne contribue qu'aux déformations

$\epsilon_n(A_1)$:

$$\begin{aligned}\epsilon_1(A_1) &= P (2s_{11} + 2s_{12} + 4s_{13} + s_{33}) \\ \epsilon_2(A_1) &= \frac{P}{\sqrt{3}} 2 (s_{13} + s_{33} - s_{11} - s_{12})\end{aligned}\tag{5b}$$

ces déformations sont les mêmes que celles produites par une contrainte uniaxiale selon $\langle 111 \rangle$ de grandeur $3P$.

Les mesures RPE déterminent uniquement les facteurs des différents opérateurs $O_m(\Gamma_i^\alpha)$ que nous notons (en mettant en évidence la grandeur P de la contrainte): $P b'_m(\Gamma_i^\alpha)$.

$\mathcal{H}'$ s'écrit alors:

$$\mathcal{H}' = \sum_{m,i,\alpha} P b'_m(\Gamma_i^\alpha) D_m(\Gamma_i^\alpha) \quad (6)$$

$$\text{avec: } b'_m(\Gamma_i^\alpha) = \frac{1}{P} \sum_n G_{mn}(\Gamma_i) \epsilon_n(\Gamma_i^\alpha) \quad (7)$$

En introduisant les formes explicites des déformations (5) dans (7), les $b'_m(\Gamma_i^\alpha)$ s'écrivent:

-dans le cas d'une contrainte uniaxiale

$$\begin{aligned} b'_m(A_1) &= a'_m(A_1) \sin^2\theta + a''_m(A_1) \cos^2\theta \\ b'_m(B_1) &= a_m(B_1) \sin^2\theta \cos 2\varphi \\ b'_m(B_2) &= a_m(B_2) \sin^2\theta \sin 2\varphi \\ b'_m(E^V) &= -a_m(E) \sin 2\theta \sin \varphi \\ b'_m(E^U) &= a_m(E) \sin 2\theta \cos \varphi \end{aligned} \quad (8a)$$

-dans le cas d'une contrainte isotrope

$$b'_m(A_1) = 2a'_m(A_1) + a''_m(A_1) \quad (8b)$$

avec:

$$a'_m(A_1) = G_{m1}(A_1) (s_{11} + s_{12} + s_{13}) + \frac{G_{m2}(A_1)}{\sqrt{3}} (2s_{13} - s_{11} - s_{12})$$

$$a''_m(A_1) = G_{m1}(A_1) (2s_{13} + s_{33}) + \frac{G_{m2}(A_1)}{\sqrt{3}} (2s_{33} - 2s_{13})$$

$$a_m(B_1) = G_m(B_1) (s_{11} - s_{12}) \quad (9)$$

$$a_m(B_2) = \frac{G_1(B_2)}{2} s_{66}$$

$$a_m(E) = \frac{G_1(E)}{2} s_{44}$$

Les effets des diverses contraintes sont donc entièrement déterminés par les paramètres $a_m(\Gamma_i)$. Il faut remarquer que $b'_m(A_1)$ dépend de deux paramètres $a'_m(A_1)$ et $a''_m(A_1)$ et qu'il possède évidemment la symétrie axiale selon l'axe du site (indépendant de Ψ). Les contributions correspondant aux représentations autres que A_1 ne dépendent chacune que d'un paramètre $a_m(\Gamma_i)$.

Résultats

Seuls $b_2^0(A_1)$ et $b_2^2(B_1)$ sont mesurables. La linéarité en P introduite par la loi de Hooke est bien vérifiée comme l'attestent les figures 8 et 9 qui représentent $P b_2^0$ (la variation de b_2^0) en fonction de P dans le cas de contraintes isotrope et uniaxiales.

Le tableau II donne les résultats détaillés des différentes mesures à 77 °K, ainsi que les valeurs calculées au moyen des relations (8) avec les paramètres suivants:

$$a_2^0(A_1) = -0.59 \pm 0.04$$

$$a_2''(A_1) = 0.67 \pm 0.05$$

$$a_2^2(B_1) = -2.1 \pm 0.3 \quad \text{en} \quad \frac{10^{-4} \text{ cm}^{-1}}{\text{kgf/mm}^2}$$

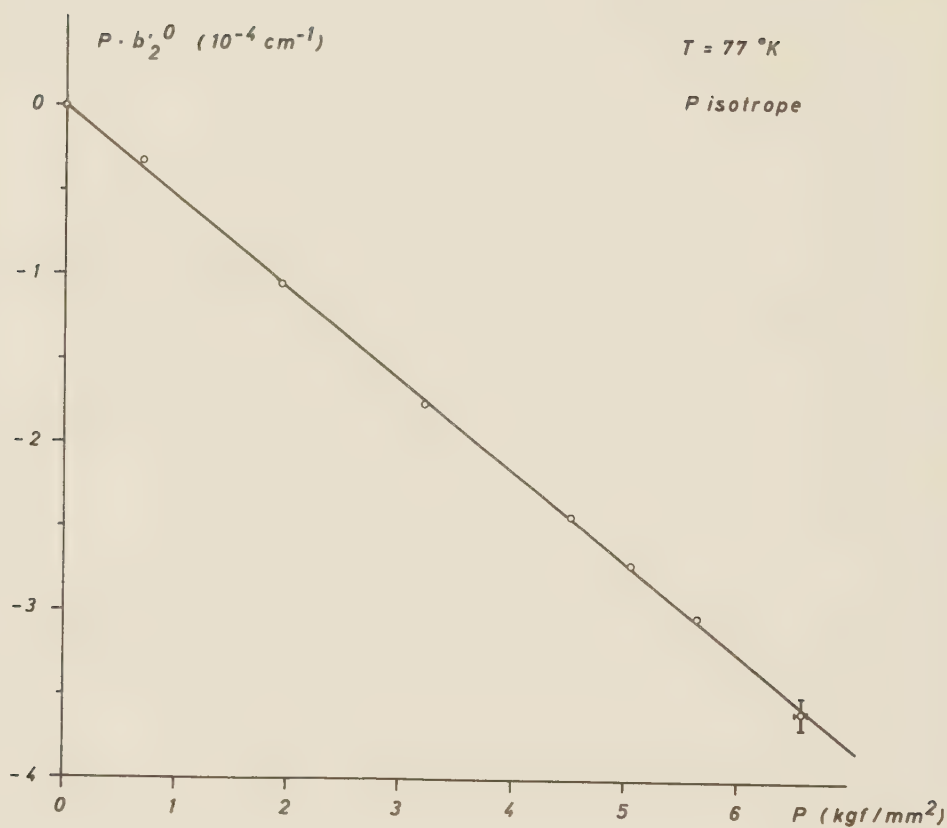


Fig. 8

Valeurs expérimentales de $P \cdot b_2^0$ (la variation de b_2^0) en fonction de la pression pour une contrainte isotrope. $T=77 \text{ } ^\circ\text{K}$.

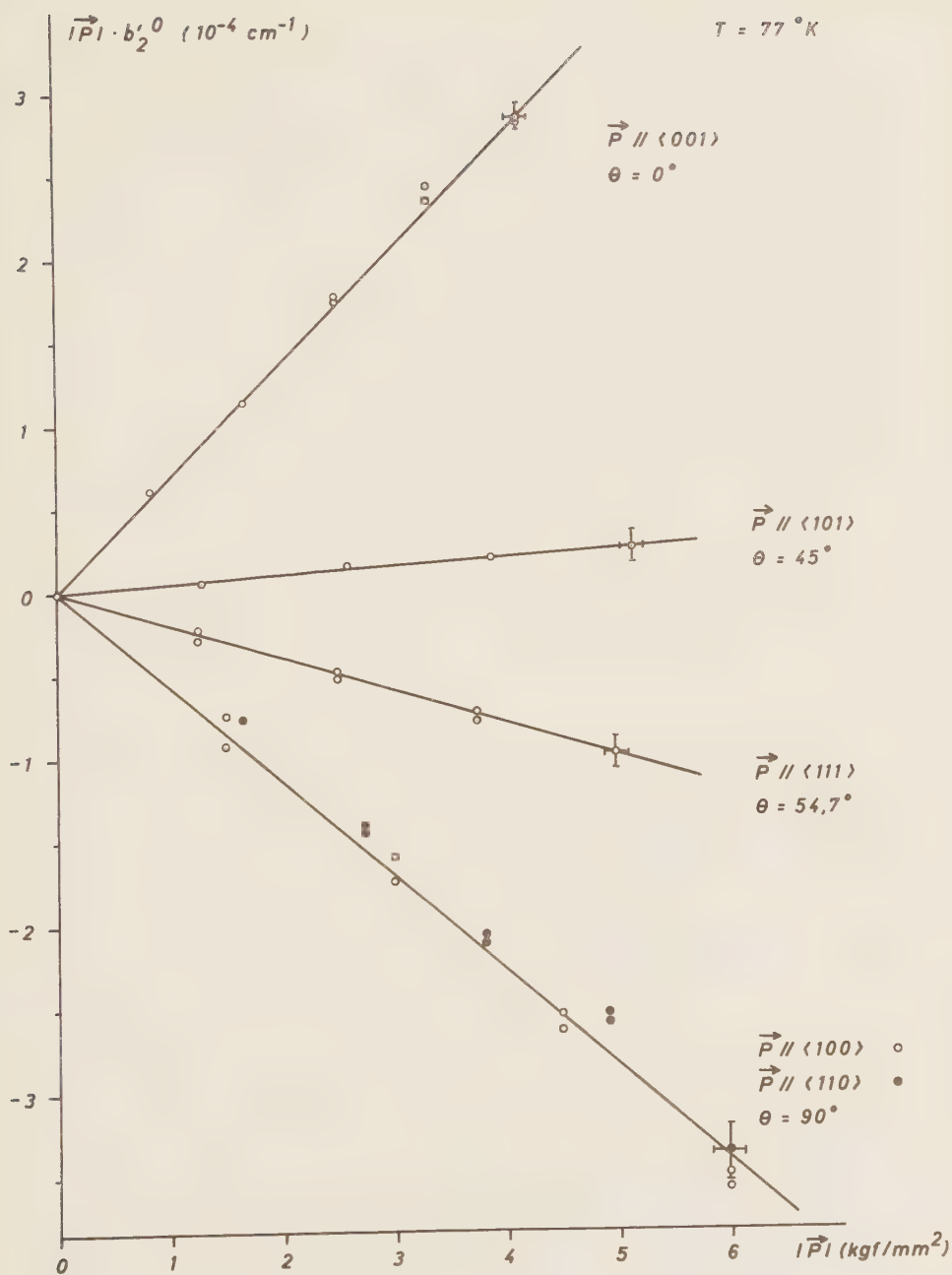


Fig. 9

Valeurs expérimentales de $|\vec{P}| \cdot b_2^0$ (la variation de b_2^0) en fonction de la grandeur de la pression pour différentes contraintes uniaxiales. $T=77^\circ \text{K}$.

contrainte (θ, φ)	$b_2'^0(A_1)$		$b_2'^2(B_1)$	
	mesuré	"calculé"	mesuré	"calculé"
P isotrope	-0.54 ± 0.03	-0.51		
$\vec{P} \parallel \langle 001 \rangle$ (0, -)	0.69 ± 0.05	0.67		
$\vec{P} \parallel \langle 100 \rangle$ (90, 0)	-0.59 ± 0.05	-0.59	-2.0 ± 0.4	-2.1
$\vec{P} \parallel \langle 110 \rangle$ (90, 45)	-0.55 ± 0.05	-0.59		
$\vec{P} \parallel \langle 111 \rangle$ (54.7, 45)	-0.20 ± 0.03	-0.17		
$\vec{P} \parallel \langle 101 \rangle$ (45, 0)	0.05 ± 0.02	0.04	-1.2 ± 0.3	-1.1

Tableau II

Résultats des mesures sous contraintes élastiques pour $\text{Na}_2\text{S}:\text{Gd}^{3+}$ à 77 °K. Les valeurs "calculées" proviennent des relations (8).
Unité: ($10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ mm}^2/\text{kgf}$)

Des mesures ont également été faites à 5.5 et 296 °K; à température ambiante, les raies s'élargissent et la détermination des a_m est moins précise. Dans ce domaine de température la variation des a_m n'est pas mesurable.

II.4 Analyse des résultats

Il faut d'abord relever que tous les échantillons de $\text{Na}_2\text{S}:\text{Gd}^{3+}$ étudiés présentent un seul type de centre, quels que soient les traitements thermiques qu'ils ont subis. La structure du centre apparaît comme très stable.

Effets des contraintes élastiques

Le développement de l'hamiltonien $\mathcal{H}'(3)$ décrivant les effets des déformations élastiques uniformes dans le cas de symétrie D_{2d} nous a conduit à exprimer les grandeurs $b_m'(\Gamma_i)$ mesurables par RPE au moyen d'un nombre restreint de paramètres $a_m(\Gamma_i)$ (relations (8)). Chaque $b_m'(A_1)$ ne dépend que de

deux paramètres indépendants et peut donc, en principe, être déterminé par deux mesures indépendantes (selon des angles θ différents). Quant aux contributions correspondant aux autres représentations, comme elles ne dépendent que d'un paramètre, elles peuvent être déterminées par une seule mesure. Ces propriétés découlent uniquement de considérations de symétrie. Malheureusement, seul un petit nombre de a_m ont pu être déterminés car un bon nombre d'entre eux sont si petits qu'ils tombent dans les marges d'erreur des mesures RPE. Cependant, même si tous les a_m pouvaient être déterminés expérimentalement, leur structure détaillée, donnée par les relations (9), échapperait à l'expérience RPE puisque nous ignorons la valeur des constantes d'élasticité locale s_{ij} .

Comme le montre le tableau II, les diverses mesures effectuées sous pression isotrope et uniaxiales sont bien compatibles, dans la limite des erreurs, avec les relations (8).

Dépendance en température

La forme analytique (2) des paramètres de structure fine: $b_k^q = c_k^q + d_k^q \coth T'/T$ permettrait de supposer que la dépendance en température est due essentiellement à l'interaction de l'ion avec un mode localisé ou pseudo-localisé (selon la nomenclature de V. Klein⁽²²⁾) de fréquence $\nu = 2KT'/h$. Une telle interprétation a été faite par G. Pfister, W. Dreybrodt et W. Asmus⁽⁶⁾ dans le cas de NaCl:Mn^{2+} et LiCl:Mn^{2+} .

Pour interpréter nos résultats, il faudrait pouvoir déterminer s'il existe ou non un mode localisé dans $\text{Na}_2\text{S:Gd}^{3+}$. Plusieurs méthodes sont utilisables⁽²²⁾, mais la seule qui est réalisable dans notre laboratoire consiste en l'observation d'une structure vibronique, induite par les modes localisés, sur les transitions électroniques. L'environnement cristallin a peu d'effet sur une transition intérieure à la configuration 4f et, dans le cas d'impuretés diluées, il faut

travailler sur une transition avec changement de configuration $4f^N - 4f^{N-1} 5d$. Faisant l'hypothèse que la structure et les modes locaux ne dépendent pas trop de la nature de la terre rare trivalente, on était tenté d'étudier le système $\text{Na}_2\text{S}:\text{TR}^{3+}$ le plus favorable. Les transitions f-d des terres rares trivalentes sont toutes dans l'ultraviolet ⁽²³⁾ où le cristal est opaque et seule la plus basse en énergie (33000 cm^{-1} pour Ce^{3+}) tombe à la limite de la zone de transparence du cristal. Malheureusement, les résultats de nos essais ont montré que dans Na_2S le cérium est tétravalent. Les diverses terres rares que nous avons observées dans Na_2S ont d'ailleurs toujours présenté une valence élevée (Sm, Eu, Dy et Ho sont trivalents alors que Ce et Tb sont tétravalents). Ainsi, la mise en évidence de modes localisés par l'observation de structure vibrationnelle paraît extrêmement difficile dans ce système. Il faut remarquer également que les propriétés élastiques, les propriétés de dilatation et le spectre des phonons du réseau sont inconnus.

Ces faits nous ont conduit à étudier la dépendance en température des paramètres de structure fine dans des systèmes relativement semblables mais beaucoup mieux connus et plus favorables: $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$.

III. ETUDE DE Eu^{2+} DANS KCl ET KI

III.1 Structure du centre

Dans les deux réseaux KCl et KI , la structure locale étudiée est la même, elle est représentée à la figure (10). L'ion Eu^{2+} est substitué à un ion K^+ . La compensation de charge est assurée localement par une lacune à la place du premier voisin cationique. La présence de Eu^{2+} et de la lacune modifie les positions d'équilibre des différents ions relativement au réseau non perturbé.

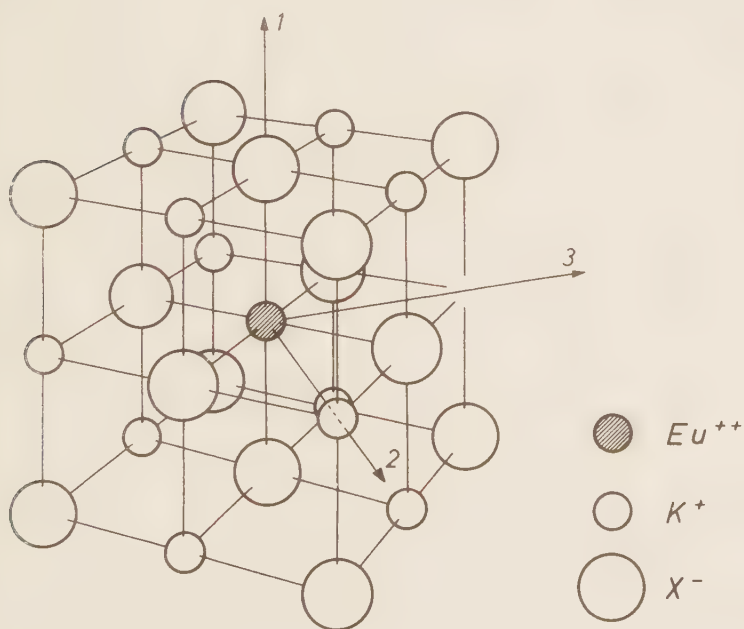


Fig. 10

Structure locale de $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$. (les ions sont représentés dans les positions qu'ils occupent dans le cristal non perturbé).

La symétrie locale est orthorhombique et correspond au groupe ponctuel C_{2v} . Cette structure a été déduite, par S. D. Panday (10) pour KCl et F. Porret et E. Lambert (11) pour KI, de mesures RPE et par comparaisons avec divers travaux effectués sur des structures du même type, notamment par G. D. Watkins (24) (LiCl, NaCl et KCl:Mn²⁺) et R. Rohrig (25) (NaCl:Eu²⁺).

III.2 Spectres RPE

Mesures

L'état fondamental de Eu²⁺ étant le même que celui de Gd³⁺, il présente un spectre RPE semblable avec en plus une structure hyperfine due au spin nucléaire $I=5/2$ des deux isotopes stables ¹⁵¹Eu et ¹⁵³Eu. La symétrie locale orthorhombique (C_{2v}) implique l'existence de six sites différents dont les axes binaires sont ceux du cristal cubique. D'une façon générale, le spectre RPE est donc la superposition de six spectres de 84 raies.

Les résultats publiés sur ce centre (10,11) concernent des mesures effectuées à température ambiante uniquement. Dans ce travail nous avons fait des mesures en fonction de la température entre 5.5 et 290 °K avec le champ magnétique statique $\vec{B}$ selon deux orientations ($\vec{B} \parallel$ axe 1 et $\vec{B} \parallel$ axe 3 de la figure 10).

Hamiltonien de spin

Le spectre RPE, de symétrie orthorhombique, est décrit au moyen d'un hamiltonien de spin exprimé, de façon conventionnelle (1), par des opérateurs de Stevens O_k^q et les paramètres de structure fine b_k^q correspondants:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g \beta \vec{B} \cdot \vec{S} + A \vec{I} \cdot \vec{S} \\ & + \frac{1}{3} (b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2) + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2 + b_4^4 O_4^4) \\ & + \frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + b_6^2 O_6^2 + b_6^4 O_6^4 + b_6^6 O_6^6) \end{aligned} \quad (10)$$

Le facteur g et la constante de structure hyperfine A sont, dans la limite des mesures, isotropes.

Résultats

	T = 298 °K a)	T = 290 °K	T = 77.3 °K
g	1.994 ± 0.002	1.994 ± 0.002	1.994
b_2^0	218.3 ± 3.2	219.8 ± 3.0	224.5
b_2^2	-462.9 ± 6.5	-467.3 ± 3.0	-489.5
b_4^0	-1.70 ± 0.25	-1.6 ± 0.3	-1.6
b_4^2	-25.2 ± 1.8	-23.2 ± 2.0	-27.4
b_4^4	20.2 ± 2.5	20.2 ± 3.0	20.2
b_6^0	-0.50 ± 0.15	-0.2 ± 0.2	-0.2
$b_6^2 + b_6^6$	-5.9 ± 1.5	-5 ± 2	-5
b_6^4	-4.6 ± 2.5	-4 ± 2	-4
^{151}A	30.5 ± 0.3	31.2 ± 0.3	31.3
^{153}A	13.5 ± 0.2	-	-

a) mesures de S. D. Panday (10)

Tableau III

Paramètres de l'hamiltonien de spin pour KCl:Eu^{2+} .

Unité d'énergie: (10^{-4} cm^{-1})

La détermination des paramètres g , A et b_k^q a été faite à 290 et 77 °K par un calcul de variation en partant des valeurs publiées (à T ambiante). Les variations correspondant aux différents paramètres ont été calculées exactement par diagonalisation à l'ordinateur. Les résultats sont donnés dans les tableaux III et IV.

	T ambiante a)	T = 291 °K	T = 77.3 °K
$g_{\parallel}$	2.009 ± 0.010	1.993 ± 0.002	1.993
$g_{\perp}$	1.995 ± 0.002		
b_2^0	218 ± 3	214.5 ± 3.0	219.5
b_2^2	-454 ± 9	-461 ± 5	-478
b_4^0	-2.8 ± 1.2	-3.7 ± 1.0	-3.8
b_4^2	-67 ± 10	-69.5 ± 4.0	-79.5
b_4^4	60 ± 24	63 ± 5	63
b_6^0	-	-0.4 ± 0.2	-0.4
$b_6^2 + b_6^6$	-	-5 ± 2	-5
b_6^4	-	0 ± 2	0
151_A	-	29.3 ± 0.3	29.4

a) mesures de F. Porret et E. Lambert ⁽¹¹⁾

Tableau IV

Paramètres de l'hamiltonien de spin pour $KI:Eu^{2+}$.

Unité d'énergie: (10^{-4} cm^{-1})

Dépendance de la température

La dépendance de la température du spectre RPE est essentiellement décrite par une variation des paramètres b_2^0 , b_2^2 et b_4^2 . Ces variations sont assez petites relativement aux incertitudes des valeurs des paramètres. Nous déterminons les variations relatives des paramètres au moyen d'un programme qui minimise l'écart quadratique moyen entre les transitions calculées exactement et les transitions observées. A chaque température les mêmes transitions sont utilisées. Les résultats sont représentés, en fonction de la température sur les figures 11, 12 et 13. Une description analytique de ces relations pourrait être faite, comme pour $\text{Na}_2\text{S} : \text{Gd}^{3+}$, par une fonction de la forme:

$$b_k^q(T) = c_k^q + d_k^q \coth \frac{T'}{T} \quad (2)$$

avec les coefficients suivants:

	KL1:Eu^{2+}	KI:Eu^{2+}
c_2^0	227.2	221.7
d_2^0	-2.20	-1.20
T'	88.2	47.4
c_2^2	-500.6	-485.3
d_2^2	8.06	3.21
T'	71.6	39.1
c_4^2	-29.6	-83.9
d_4^2	1.73	2.41
T'	80.0	47.4

c_k^q et d_k^q sont exprimés en (10^{-4} cm^{-1}) et T' en ($^{\circ}\text{K}$).

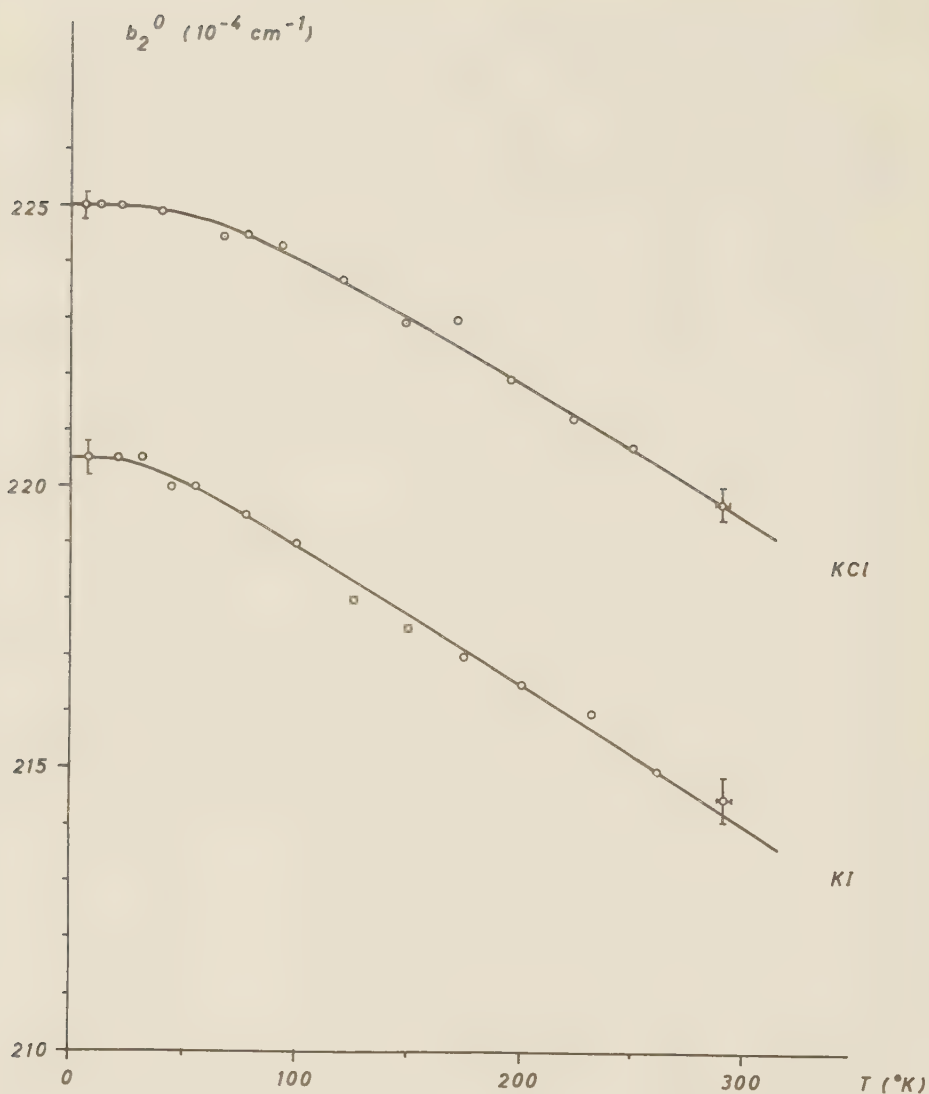


Fig. 11

b_2^0 en fonction de la température pour $\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{KI}:\text{Eu}^{2+}$. Les points représentent les résultats des mesures. La ligne continue correspond à la forme analytique (2).

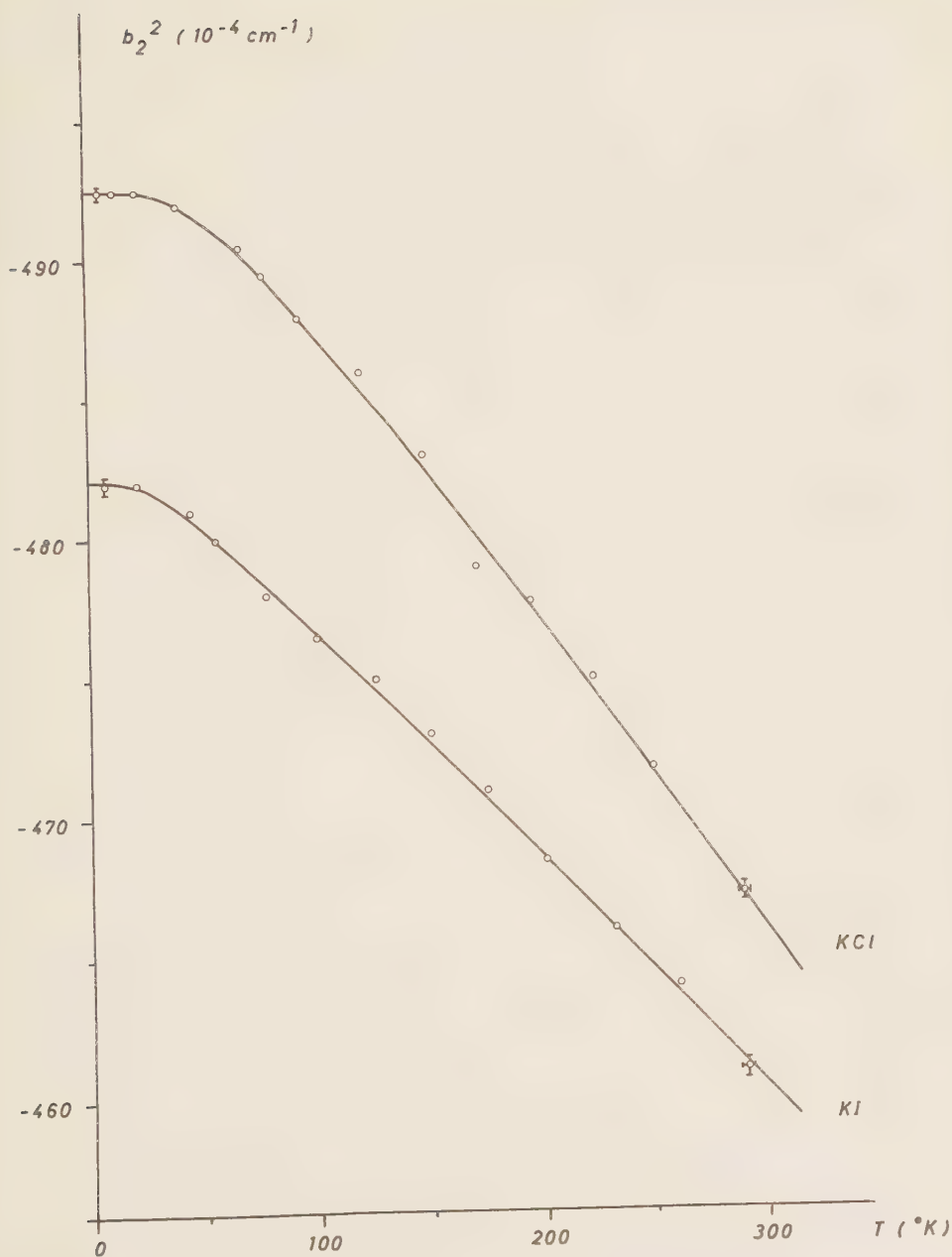


Fig. 12

b_2^2 en fonction de la température pour KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} .
 Les points représentent les résultats des mesures. La ligne
 continue correspond à la forme analytique (2).

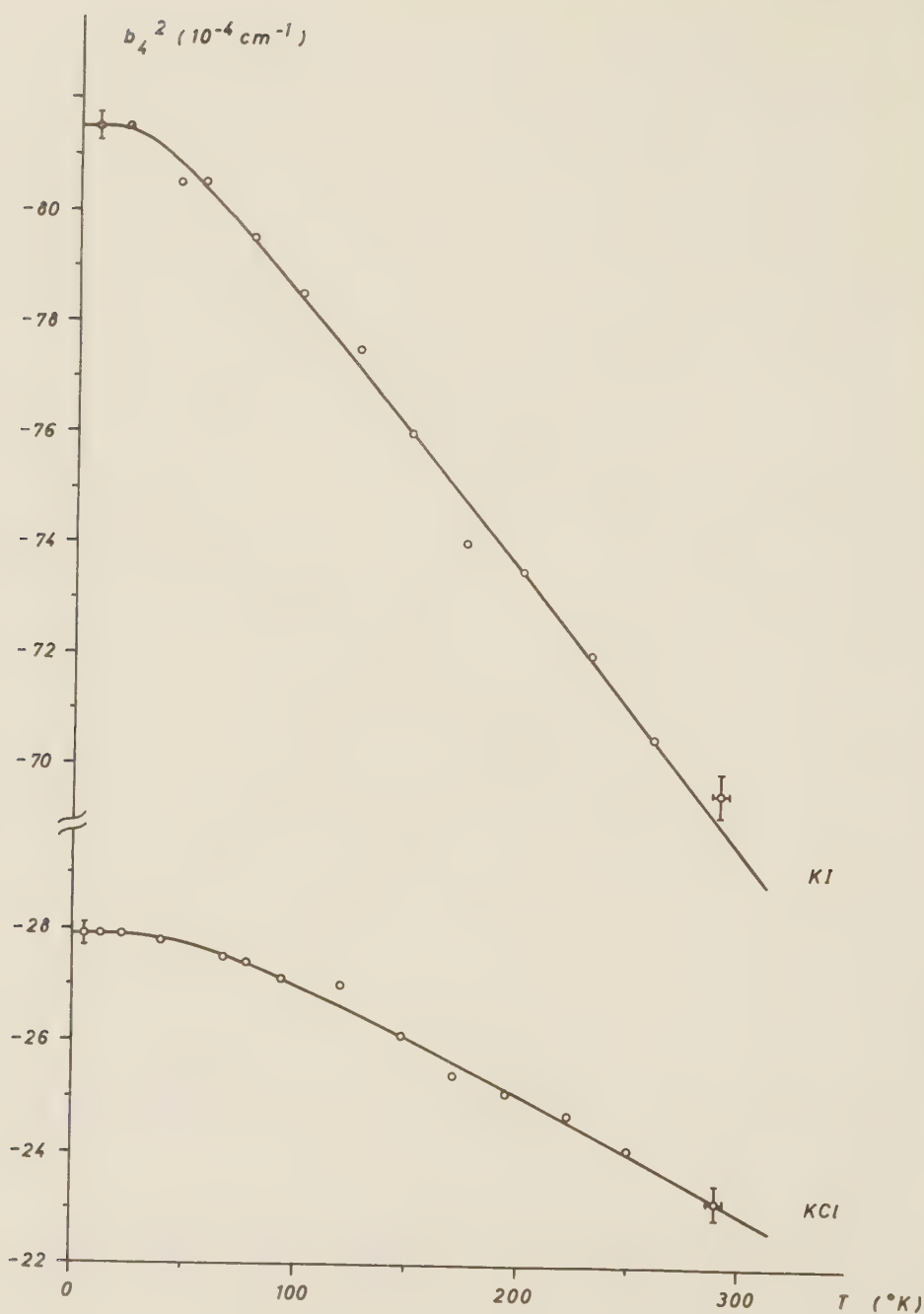


Fig. 13

b_4^2 en fonction de la température pour KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} . Les points représentent les résultats des mesures. La ligne continue correspond à la forme analytique (2).

III.3 Spectres RPE sous contrainte isotrope

Des échantillons de KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} ont également été soumis à des contraintes élastiques isotropes (jusqu'à $\sim 7 \text{ kgf/mm}^2$). La symétrie locale restant C_{2v} , les résultats sont toujours décrits par l'hamiltonien (10). Les variations des paramètres b_k^q par unité de pression s'écrivent selon la notation du paragraphe II.2:

$$b_k^{q'} = \frac{\Delta b_k^q}{\Delta P}$$

Dans le domaine étudié, les variations du spectre RPE sont petites et seuls b_2^0 , b_2^2 et b_4^2 sont mesurables. Les résultats à 77.3°K sont donnés dans le tableau V.

	KCl:Eu^{2+}	KI:Eu^{2+}
b_2^0	0.27 ± 0.03	0.31 ± 0.03
b_2^2	0.73 ± 0.04	1.03 ± 0.05
b_4^2	0.10 ± 0.02	0.15 ± 0.02

Tableau V

Paramètres b_k^q pour KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} sous pression isotrope. $T = 77.3^\circ \text{K}$.

Unité: ($10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ mm}^2/\text{kgf}$)

III.4 Spectres optiques et modes localisés

W.E. Bron, W.R. Heller et M. Wagner ont étudié les transitions avec changement de configuration (f-d) de plusieurs terres rares bivalentes dans des halogénures alcalins (12-14), notamment celles de Eu^{2+} dans KCl et KI . A basse température ces transitions présentent une structure vibronique témoin de

l'existence de deux modes localisés. Dans chaque cas, la structure locale est celle représentée à la figure 10. Afin de vérifier que les spectres RPE et les modes localisés sont bien dus au même centre, nous avons fait les deux observations sur le même cristal pour KCl:Eu^{2+} . La figure 14 montre la structure vibronique de la large bande d'émission à $\sim 4200 \text{ \AA}$ de Eu^{2+} dans KCl. On voit très bien la raie à zéro-phonon (à environ $4110 \text{ \AA}$) qui est la première d'une série de raies, numérotées par $m=0,1,2,\dots$, approximativement équidistantes; chaque raie m est le début d'une série de raies, numérotées par $n=0,1,2,\dots$, également approximativement équidistantes. Ces deux types de séries ont pour origine les deux vibrations localisées. Les nombres d'onde en émission (état fondamental) de ces modes de symétrie A_1 de C_{2v} sont donnés pour KCl et KI dans le tableau VI.

	KCl:Eu^{2+}	$\text{KCl:Eu}^{2+} \text{ a)}$	$\text{KI:Eu}^{2+} \text{ a)}$
ω_1	190 ± 8	196 ± 4	79 ± 4
ω_2	44 ± 8	45 ± 4	19 ± 4

a) référence (13)

Tableau VI

Nombres d'onde des modes localisés dans KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} d'après les spectres d'émission (état fondamental).

Unité: (cm^{-1})

Pour KCl, ω_1 et ω_2 sont situés respectivement dans le haut et le bas du spectre phononique du réseau ⁽²⁶⁾; les modes correspondant sont pseudo-localisés. Pour KI, ω_1 tombe dans l'intervalle entre les branches acoustique et optique ⁽²⁷⁾, ω_2 est situé dans le bas de la branche acoustique; les modes correspondant sont respectivement localisé et pseudo-localisé.



Fig. 14

Structure vibronique de la bande d'émission à 4200 Å de Eu^{2+} dans KCl. $T = 5^\circ \text{K}$.

III.5 Analyse des résultats

Il a été mis en évidence que dans les systèmes KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} étudiés par RPE il existait deux modes localisés dans l'entourage de l'euporium. Les paramètres de structure fine b_k^q et particulièrement leur dépendance de la température doivent être influencés par ces vibrations. D'autre part, les expériences sous contrainte élastique isotrope donnent l'influence des déformations isotropes du réseau sur les b_k^q . A titre de comparaison, on peut déterminer les variations de température qui produisent les mêmes effets sur les b_k^q et le volume V du réseau qu'une variation de pression isotrope unité ^(28,29). A 77 °K on obtient en (degrés mm²/kgf):

	KCl:Eu^{2+}	KI:Eu^{2+}
$\frac{\Delta b_2^0}{\Delta P} / \frac{\Delta b_2^0}{\Delta T}$	-19.3	-13.5
$\frac{\Delta b_2^2}{\Delta P} / \frac{\Delta b_2^2}{\Delta T}$	7.6	13.2
$\frac{\Delta b_4^2}{\Delta P} / \frac{\Delta b_4^2}{\Delta T}$	6.3	3.2
$\frac{\Delta V}{\Delta P} / \frac{\Delta V}{\Delta T}$	8.0	7.7

Le comportement très différent (en grandeur et en signe) des divers b_k^q en fonction de la température et de la pression est une manifestation des vibrations localisées.

Pour interpréter la dépendance en température des paramètres b_k^q il est donc nécessaire de tenir compte à la fois des modes localisés et de la dilatation du réseau. Nous proposons une description simple qui ne considère que ces deux contributions et qui permet de les séparer.

Description des paramètres de structure fine

Admettons que les b_k^q , observés à une fréquence $\nu \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$, sont les moyennes de valeurs instantanées β_k^q et que, pour un système donné, β_k^q est uniquement fonction des positions $\vec{r}_i$ des N ions i du cristal:

$$b_k^q = \overline{\beta_k^q}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (11)$$

Les positions des ions dépendent du temps. Soit $\vec{R}_i(t)$ le déplacement de l'ion i par rapport à sa position moyenne $\vec{r}_{i0}$ à pression et température nulles.

$$\vec{R}_i(t) = \vec{r}_i(t) - \vec{r}_{i0}$$

L'introduction, comme hypothèse, d'un découplage total des modes localisés par rapport au réseau permet de décomposer chaque déplacement $\vec{R}_i$ en:

$$\vec{R}_i = \vec{R}_i' + \vec{R}_i''$$

$\vec{R}_i'$ étant le déplacement qu'aurait l'ion i en l'absence de mode localisé.

$\vec{R}_i''$ étant le déplacement de l'ion i dû uniquement aux modes localisés.

Le découplage total impose que seuls les n ions (i=1 à n) qui participent aux vibrations locales ont des déplacements $\vec{R}_i''$ non nuls. $\beta_k^q(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ peut être développé au voisinage de $\vec{r}_{i0}$ selon les composantes $R_{i\alpha}$ des déplacements $\vec{R}_i$. Au premier ordre, les contributions de $\vec{R}_i'$ et $\vec{R}_i''$ sont séparables:

$$\begin{aligned} \beta_k^q(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \beta_k^q(\vec{r}_{10}, \dots, \vec{r}_{N0}) + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \beta_k^q}{\partial r_{i\alpha}} R_{i\alpha}' \\ &+ \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \beta_k^q}{\partial r_{i\alpha}} R_{i\alpha}'' \end{aligned}$$

Dans ce développement seuls $R'_{i\alpha}$ et $R''_{i\alpha}$ dépendent du temps et b_k^q s'écrit:

$$b_k^q = \beta_k^q(\vec{r}_{10}, \dots, \vec{r}_{N0}) + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \beta_k^q}{\partial r_{i\alpha}} \overline{R'_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \beta_k^q}{\partial r_{i\alpha}} \overline{R''_{i\alpha}} \quad (12)$$

La première double somme de (12) représente la contribution à la variation de b_k^q induite par le réseau. Localement les $\overline{R'_{i\alpha}}$ ont la symétrie C_{2v} alors qu'à grande distance de l'euporium ils ont la symétrie cubique du réseau. Tous les $\overline{R'_{i\alpha}}$ peuvent être considérés, en première approximation, comme proportionnels aux variations de volume relatives $\frac{V(P,T)-V(0,0)}{V(0,0)}$ du réseau.

La seconde double somme de (12) qui représente la contribution à la variation de b_k^q des modes localisés peut être exprimée au moyen des modes normaux Q_s :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial \beta_k^q}{\partial r_{i\alpha}} \overline{R''_{i\alpha}} = \sum_s \frac{\partial \beta_k^q}{\partial Q_s} \overline{Q_s}$$

Les modes localisés ne contribuent, comme ceux du réseau, que par leur anharmonicité. Au premier ordre, dans un potentiel faiblement anharmonique $aQ^2 + bQ^3$ on a:

$$\overline{Q_s} = \frac{-3 b \hbar}{2 m^2 \omega_s^3} \left(\coth \frac{\hbar \omega_s}{2 K T} - 1 \right)$$

Alors (12) devient:

$$b_k^q = \beta_k^q(\vec{r}_{10}, \dots, \vec{r}_{N0}) + \alpha_k^q \frac{V(P,T) - V(0,0)}{V(0,0)} + \sum_s d_{k(s)}^q \left(\coth \frac{T'_s}{T} - 1 \right) \quad (13)$$

avec $T'_s = \hbar \omega_s / 2 K$

A pression P constante, $b_k^q(P, T)$ s'écrit:

$$b_k^q(P, T) = a_k^q(P) + \alpha_k^q \frac{V(P, T) - V(0, 0)}{V(0, 0)} + \sum_s d_k^q(s) \coth \frac{T'_s}{T} \quad (14)$$

avec
$$a_k^q(P) = b_k^q(P, 0) - \sum_s d_k^q(s)$$

A température T constante, en admettant que les vibrations localisées ne sont pas affectées par les variations de pression (découplage total), $b_k^q(P, T)$ s'écrit:

$$b_k^q(P, T) = b_k^q(0, T) + \alpha_k^q \frac{V(P, T) - V(0, 0)}{V(0, 0)} \quad (15a)$$

et
$$b_k'^q = \frac{\Delta b_k^q(P, T)}{\Delta P} = -\alpha_k^q K(T) \quad (15b)$$

où $K(T)$ est la compressibilité.

Avec ce modèle, le comportement en fonction de la température est le même pour tous les $b_k'^q$, il est déterminé par celui de $K(T)$. La précision des mesures n'est pas suffisante pour permettre la vérification de cette propriété; pour KCl et KI la compressibilité varie respectivement de 10 et 6 % entre 4.2 et 300 °K (29).

Une description thermodynamique des variations des paramètres de structure fine en fonction de la température a été proposée par W.M. Walsh Jr, J. Jeener et N. Bloembergen (30). Si, à pression constante, b_k^q n'est fonction que du volume et de la température du cristal, on a la relation:

$$\left(\frac{\partial b_k^q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial b_k^q}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial b_k^q}{\partial T} \right)_V \quad (16)$$

Dans cette relation le premier terme du membre de droite représente les effets de la dilatation thermique (terme implicite) alors que le second terme correspond aux effets

de vibration du réseau (terme explicite).

Notre description microscopique satisfait évidemment la relation thermodynamique générale (16) en respectant la décomposition en termes implicite et explicite. En effet, les relations (14) et (15a) donnent respectivement:

$$\left(\frac{\partial b_k^q}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha_k^q}{V(0,0)} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \sum_S d_{k(s)}^q \frac{d}{dT} \coth \frac{T'_S}{T} \quad \text{et}$$

$$\left(\frac{\partial b_k^q}{\partial P}\right)_T = \frac{\alpha_k^q}{V(0,0)} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T ;$$

le terme implicite s'écrit alors:

$$\left(\frac{\partial b_k^q}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial b_k^q}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha_k^q}{V(0,0)} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

et il correspond bien à la partie induite par la dilatation du réseau. Le terme explicite s'écrit d'après (16):

$$\left(\frac{\partial b_k^q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial b_k^q}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial b_k^q}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \sum_S d_{k(s)}^q \frac{d}{dT} \coth \frac{T'_S}{T}$$

et il correspond aux contributions des vibrations localisées (dans notre modèle les contributions explicites des modes non localisés sont négligées, le développement de β_k^q étant limité au premier ordre).

Appliquons le modèle aux systèmes KCl:Eu^{2+} et KI:Eu^{2+} . Les mesures sous pression isotrope déterminent par (15b) les coefficients α_k^q . Exprimés en (10^{-4} cm^{-1}), ils valent:

	KCl:Eu^{2+}	KI:Eu^{2+}
α_2^0	-530 ± 60	-404 ± 50
α_2^2	-1440 ± 80	-1340 ± 50
α_4^2	-197 ± 40	-195 ± 30

Les compressibilités K sont tirées du travail de M.H. Norwood et C.V. Briscoe ⁽²⁹⁾.

En conséquence, la contribution du réseau à la dépendance en température de b_k^q est fixée par la relation (14), la dilatation en volume pouvant être tirée du travail de B. Yates et C.H. Panter ⁽²⁸⁾. Il est d'ailleurs intéressant de relever que les constantes de rigidité c_{11} et les dilatations de KCl et KI sont bien décrites, dans le domaine de température considéré, par des fonctions analytiques en $\coth T'/T$ (figures 15 et 16).

La comparaison des mesures en fonction de la température avec la forme proposée par la relation (14) permet de déterminer les coefficients $d_{k(s)}^q$ caractérisant les contributions des deux modes localisés. Exprimés en (10^{-4} cm^{-1}) ils valent:

	KCl:Eu ²⁺	KI:Eu ²⁺
$d_{2(1)}^0$	4.6 ± 0.8	3.0 ± 1.0
$d_{2(2)}^0$	0.1 ± 0.1	-0.4 ± 0.4
$d_{2(1)}^2$	28.1 ± 3.0	15.3 ± 2.0
$d_{2(2)}^2$	2.7 ± 0.5	-0.3 ± 0.4
$d_{4(1)}^2$	4.0 ± 0.8	3.6 ± 0.6
$d_{4(2)}^2$	0.5 ± 0.2	0.1 ± 0.2

Les incertitudes relativement élevées sur ces valeurs sont dues principalement aux grandes incertitudes qui affectent les α_k^q .

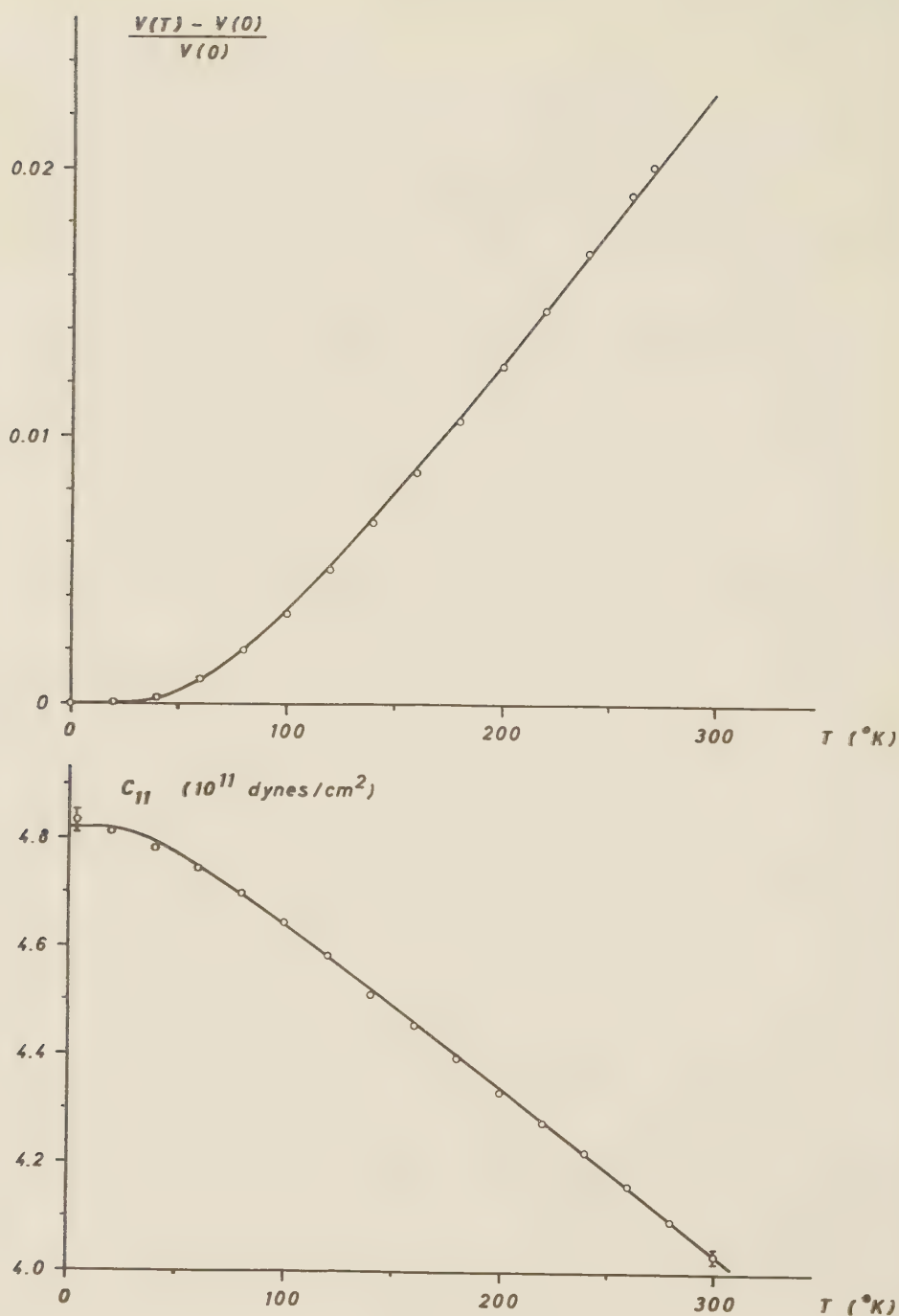


Fig. 15

Dilatation volumique et constante de rigidité c_{11} de KCl en fonction de la température. Les points correspondent aux valeurs expérimentales (28,29). Les courbes continues représentent des fonctions de la forme: $a + b \coth T'/T$.

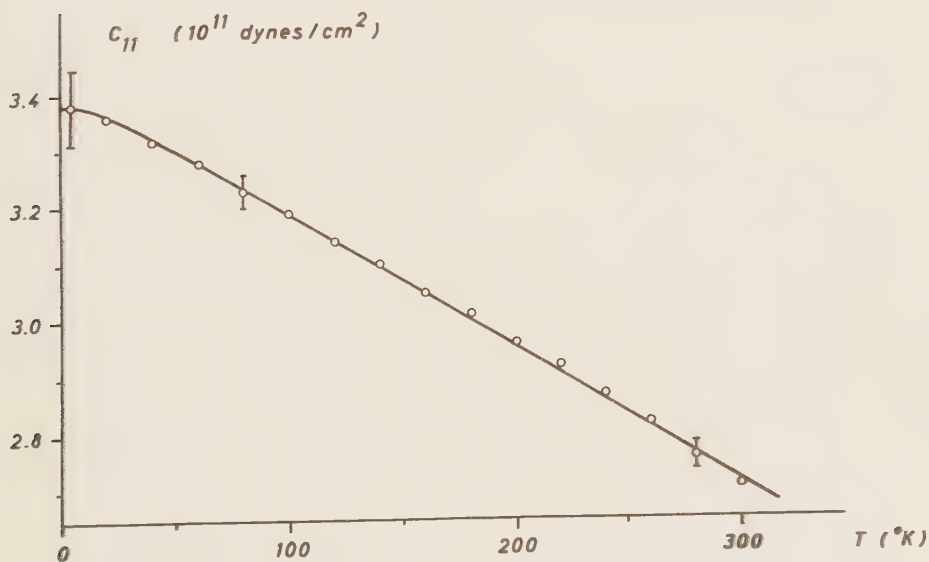
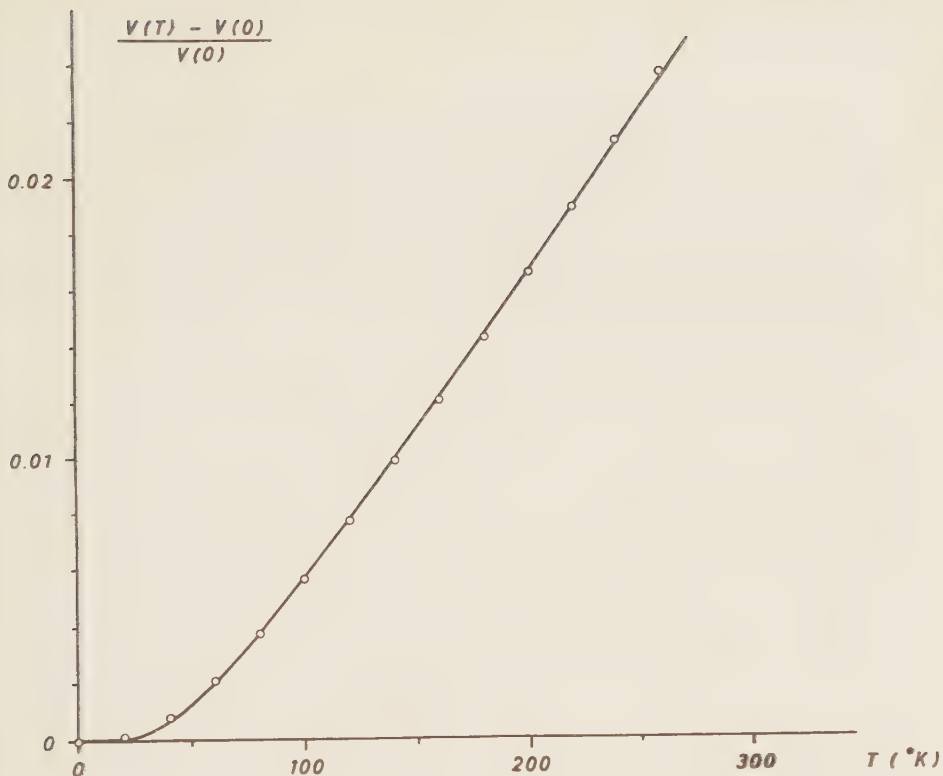


Fig. 16

Dilatation volumique et constante de rigidité c_{11} de KI en fonction de la température. Les points correspondent aux valeurs expérimentales (28,29). Les courbes continues représentent des fonctions de la forme: $a + b \coth T'/T$.

Les diverses contributions à la dépendance en température des b_k^q , explicitées par ce modèle (relation (14)), peuvent être comparées en regardant leur influence sur les variations des paramètres $\Delta b_k^q / \Delta T$ à température ambiante (domaine presque linéaire). Les résultats de cette comparaison figurent dans le tableau VII.

	KCl:Eu ²⁺	KI:Eu ²⁺
$\Delta b_2^0 / \Delta T$ (réseau)	-0.058 ± 0.006	-0.050 ± 0.005
$\Delta b_2^0 / \Delta T$ (modes ω_1 et ω_2)	0.033 ± 0.008	0.024 ± 0.007
$\Delta b_2^0 / \Delta T$ (mode ω_1)	0.030 ± 0.006	0.052 ± 0.017
$\Delta b_2^0 / \Delta T$ (mode ω_2)	0.003 ± 0.002	-0.028 ± 0.024
$\Delta b_2^2 / \Delta T$ (réseau)	-0.16 ± 0.01	-0.17 ± 0.01
$\Delta b_2^2 / \Delta T$ (modes ω_1 et ω_2)	0.27 ± 0.02	0.24 ± 0.02
$\Delta b_2^2 / \Delta T$ (mode ω_1)	0.19 ± 0.02	0.26 ± 0.02
$\Delta b_2^2 / \Delta T$ (mode ω_2)	0.06 ± 0.01	-0.02 ± 0.03
$\Delta b_4^2 / \Delta T$ (réseau)	-0.022 ± 0.004	-0.024 ± 0.004
$\Delta b_4^2 / \Delta T$ (modes ω_1 et ω_2)	0.042 ± 0.005	0.071 ± 0.004
$\Delta b_4^2 / \Delta T$ (mode ω_1)	0.027 ± 0.005	0.063 ± 0.010
$\Delta b_4^2 / \Delta T$ (mode ω_2)	0.015 ± 0.006	0.008 ± 0.014

Tableau VII

Contributions du réseau, des modes ω_1 et ω_2 ensemble, du mode ω_1 et du mode ω_2 aux variations des paramètres $\Delta b_k^q / \Delta T$ à température ambiante (selon relation (14)).

Unité: (10^{-4} cm⁻¹ degré⁻¹)

La description des b_k^q proposée pour $KCl:Eu^{2+}$ et $KI:Eu^{2+}$ est une approche simple et schématique d'un problème très complexe. Aussi convient-il de ne garder de cette analyse que les remarques générales suivantes:

- la contribution aux variations $\Delta b_k^q / \Delta T$ du réseau et celle des deux modes localisés sont du même ordre de grandeur mais de signe contraire (leur rapport varie entre -0.34 et -2.1).
- la contribution du mode à fréquence élevée ω_1 est plus importante à chaque variation $\Delta b_k^q / \Delta T$ que celle de l'autre mode.
- les systèmes $KCl:Eu^{2+}$ et $KI:Eu^{2+}$ se comportent de façon très semblable, notamment en ce qui concerne l'influence du mode ω_1 respectivement pseudo-localisé et localisé.

La précision des mesures n'est pas suffisante pour que la comparaison avec la forme de courbe $b_k^q(P,T)$ donnée par la relation (14) soit un test valable pour le modèle.

Il faut remarquer, d'une façon générale, que l'utilisation de formes en $\coth T'/T$ pour représenter la variation avec la température des paramètres de structure fine (et celle des coefficients de couplage spin réseau) demande une certaine prudence. L'ajustement des points expérimentaux avec une telle courbe ne prouve pas l'existence d'une vibration localisée dans le voisinage de l'impureté. En effet, cette forme de courbe, caractéristique d'un oscillateur linéaire, décrit souvent en très bonne approximation des variations dont l'origine est de nature différente; c'est par exemple le cas pour des propriétés qui résultent de l'ensemble des modes du réseau. Nous avons déjà relevé, dans ce travail, que la dilatation et les constantes de rigidité de KCl et de KI suivent, dans la précision des mesures, cette loi.

Appendice A

Opérateurs $O_m(\Gamma_i^\alpha)$ se transformant comme la composante α de la représentation irréductible Γ_i de D_{2d} exprimés au moyen des opérateurs de Stevens O_k^q . Les facteurs numériques sont introduits pour que les paramètres $b'_m(A_1)$ de $\mathcal{H}'(6)$ correspondent aux variations par unité de pression des paramètres b_k^q de $\mathcal{H}_0(1)$.

$$\underline{O_m(A_1)} \quad 1/3 O_2^0, \quad 1/60 O_4^0, \quad 1/60 O_4^4, \quad 1/1260 O_6^0, \\ 1/1260 O_6^4$$

$$\underline{O_m(B_1)} \quad 1/3 O_2^2, \quad 1/60 O_4^2, \quad 1/1260 O_6^2, \quad 1/1260 O_6^6$$

$$\underline{O_m(B_2)} \quad 1/3 O_2^2(s), \quad 1/60 O_4^2(s), \quad 1/1260 O_6^2(s), \\ 1/1260 O_6^6(s)$$

$$\underline{O_m(E^v)} \quad O_2^1, \quad 1/12 O_4^1, \quad 1/3 O_4^3, \quad 1/60 O_6^1, \quad 1/36 O_6^3, \\ 1/120 O_6^5$$

$$\underline{O_m(E^u)} \quad O_2^1(s), \quad 1/12 O_4^1(s), \quad 1/3 O_4^3(s), \quad 1/60 O_6^1(s), \\ 1/36 O_6^3(s), \quad 1/120 O_6^5(s)$$

Les opérateurs O_k^q et $O_k^q(s)$ sont proportionnels, respectivement, aux opérateurs tensoriels $(T_{kq} + (-1)^q T_{k-q})$ et $i(T_{kq} - (-1)^q T_{k-q})$.

Appendice B

Combinaisons linéaires des composantes e_i des déformations se transformant comme la composante α de la représentation irréductible Γ_i de D_{2d} . Notation contractée selon Huntington (21).

$$\epsilon_1(A_1) = e_1 + e_2 + e_3$$

$$\epsilon_2(A_1) = 1/3 (2e_3 - e_1 - e_2)$$

$$\epsilon(B_1) = e_1 - e_2$$

$$\epsilon(B_2) = e_6$$

$$\epsilon(E^V) = -e_4$$

$$\epsilon(E^U) = e_5$$

Appendice C

Tenseur s_{ij} en symétrie D_{2d} exprimé dans le système d'axes 1, 2, 3 de la figure (1).

	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
e_1	s_{11}	s_{12}	s_{13}	0	0	0
e_2	s_{12}	s_{11}	s_{13}	0	0	0
e_3	s_{13}	s_{13}	s_{33}	0	0	0
e_4	0	0	0	s_{44}	0	0
e_5	0	0	0	0	s_{44}	0
e_6	0	0	0	0	0	s_{66}

Bibliographie

- (1) H.A. Buckmaster et Y.H. Shing, Phys. stat. sol. (a) 12, 325 (1972)
- (2) E.R. Feher, PR 136, A145 (1964)
- (3) R. Calvo, R.A. Isaacson et Z. Sroubek, PR 177, 484 (1969)
- (4) S.B. Oseroff et R. Calvo, PR B5, 2474 (1972)
- (5) S.B. Oseroff, PL 41A, 387 (1972)
- (6) G. Pfister, W. Dreybrodt et W. Asmus, Phys. stat. sol. 36, 351 (1969)
- (7) V. Koch, Phys. stat. sol. (b) 47, 543 (1971)
- (8) W. Urban, J. Luger, R. Melchers et G. Muller-Vogt, Phys. stat. sol. (b) 52, K113 (1972)
- (9) T. Buch, B. Clerjaud, B. Lambert et P. Kovacs, PR B7, 184 (1973)
- (10) S.D. Panday, J. Chem. Phys. 47, 3094 (1967)
- (11) F. Porret et E. Lambert, H.P.A. 40, 267 (1967)
- (12) W.E. Bron et W.R. Heller, PR 136, A1433 (1964)
- (13) M. Wagner et W.E. Bron, PR 139, A223 (1965)
- (14) W.E. Bron et M. Wagner, PR 139, A233 (1965)
- (15) P. Pascal, "traité de chimie minérale" tome VI (Masson et Cie), (1966)
- (16) W. Kanzig, J. Phys. Chem. Solids 23, 479 (1962)
- (17) R.W.G. Wyckoff, "crystal structures" I (Interscience), (1958)
- (18) H. Bill et J.-M. Moret, à publier
- (19) R. Lacroix, H.P.A. 30, 374 (1957)
- (20) J. Moret, travail de diplôme, Université de Genève, (1969)

- (21) H.B. Huntington, "The Elastic constants of Crystals" dans "Solid State Physics 7"(Edité par F. Seitz et D. Turnbull, Academic-Press), (1958)
- (22) M.V. Klein, "Localized modes and Resonance States in Alkali Halides" dans "Physics of Color Centers" (Edité par W.B. Fowler, Academic-Press), (1968)
- (23) E. Loh, PR 175, 533 (1968)
- (24) G.D. Watkins, PR 113, 79 (1959)
- (25) R. Rohrig, PL 16, 20 (1965)
- (26) G. Raunio et S. Rolandson, PR B2, 2098 (1970)
- (27) G. Dolling, R.A. Cowley, C. Schittenhelm et I.M. Thorson, PR 147, 577 (1966)
- (28) B. Yates et C.H. Panter, Proc. Phys. Soc. 80, 373 (1962)
- (29) M.H. Norwood et C.V. Briscoe, PR 112, 45 (1958)
- (30) W.M. Walsh Jr, J. Jeener et N. Bloembergen, PR 139, A1338 (1965)

